

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-251917

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
H01G 9/025
H01G 9/035
H01L 31/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-048696

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : MINAMI MASAKI
TANIMOTO JUNICHIRO
KUBO TAKAYA
NISHIKITANI YOSHINORI

(54) ION CONDUCTIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion conductive sheet with an improved adhesion property with an electrode.

SOLUTION: This ion conductive sheet is prepared by including at least one ion conductive substance selected from (b) a supporting electrolyte and a solvent, (c) a normal temperature molten salt, and (d) a normal temperature molten salt and a solvent in a polymer matrix comprising at least one polymer compound selected from (a) a polyether base polymer compound, a polyvinylidene fluoride based polymer compound, a polyacrylonitrile based polymer compound, and a polyacrylate base polymer compound, and the sheet has a self-supporting property, and at least one surface of the sheet is embossed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-251917

(P2002-251917A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 F 0 5 1
H 0 1 G 9/025		H 0 1 M 10/40	B 5 G 3 0 1
9/035		H 0 1 G 9/00	3 0 1 G 5 H 0 2 9
H 0 1 L 31/04		9/02	3 1 1
H 0 1 M 10/40		H 0 1 L 31/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-48696 (P2001-48696)

(22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 南 昌樹

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 谷本 順一郎

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100103285

弁理士 森田 順之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性シート

(57) 【要約】

【課題】 電極との密着性が改善されたイオン伝導性シートを提供する。

【解決手段】 (a) ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物1種以上からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、

(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とするイオン伝導性シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物1種以上からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、

(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とするイオン伝導性シート。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン伝導性シートに関する。さらに詳しくは、本発明は、電極との密着性が改善されたイオン伝導性シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一次電池、二次電池などの各種の電気化学素子を作製する場合、2枚の電極の間にイオン伝導層を形成するためにプロピレンカーボネートなどの有機溶剤を主成分としたいわゆる電解液を使用することが知られているが、使用時に素子の破損により液が飛散したり、また使用中に液漏れが発生する場合があるなどの問題点があった。これらの欠点を改良するものとして、高分子固体電解質などの固体電解質が提案されている。しかしながら、固体電解質を用いた電気化学セルを製造する場合、電極との密着性について種々の工夫が必要であり、電気化学素子をより簡便に製造することが求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような実状に鑑み成されたものであり、その目的は、簡便な方法により電気化学素子を製造することが可能で、高いイオン伝導性を具備するイオン伝導性シートを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記のような従来の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のイオン伝導性シートが上記課題を解決することを見出した。すなわち、本発明は、(a) ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物1種以上からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とする

イオン伝導性シートに関する。

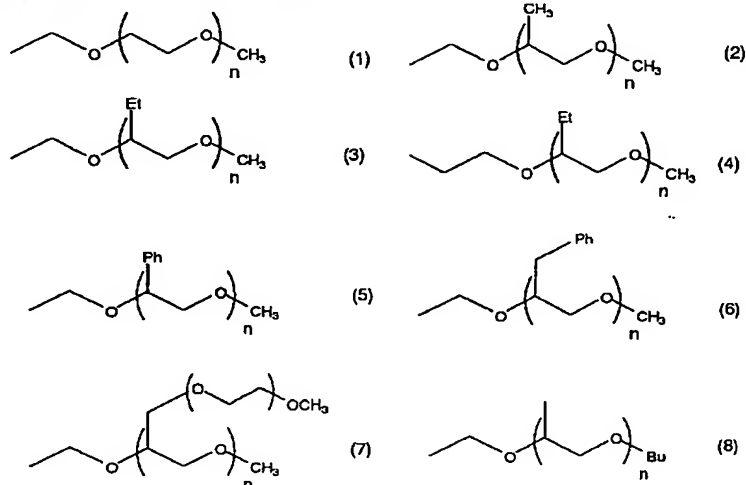
【0005】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のイオン伝導性シートは、(a) 特定の高分子化合物からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とする。本発明のイオン伝導性シートにおいては、(b) 支持電解質と溶媒、(c) 常温溶融塩、(d) 常温溶融塩と溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質、あるいはさらに所望により添加する他の成分が、(a) 特定の高分子化合物からなる高分子マトリックス中に保持されることによって固体状態またはゲル状態が形成される。

【0006】まず、本発明において高分子マトリックスとして使用する高分子化合物について説明する。本発明に用いるポリエーテル系高分子化合物としては、分子末端以外の主鎖部分がアルキレンオキシド構造からなる高分子化合物である。ポリエーテル系高分子化合物は、エポキシド、オキセタンおよびテトラヒドロフラン等の化合物を開環重合することによって得ることができる。これらの化合物は、それぞれ置換基を有していても良い。具体的には、これらの化合物としてはポリエチレンオキシド、ポリトリメチレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン等が挙げることができる。また置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいはこれらの基が置換基としてR-O- (Rは、炭化水素基を表す。) で表される基を有するものを挙げることができる。

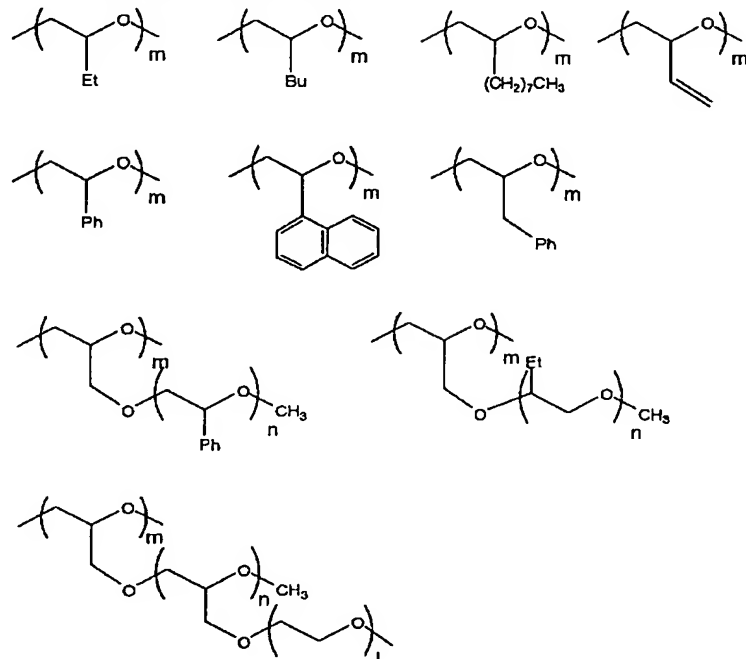
【0007】アルキル基としては、例えば、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基などが挙げられる。アルケニル基としては、例えば、炭素数2~10、好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げられる。具体的には、ビニル基、アリル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、炭素数6~30、好ましくは炭素数6~12のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、トリル基、p-エチルフェニル基、o-エチルフェニル基などが挙げられる。アラルキル基としては、例えば、炭素数7~30、好ましくは炭素数7~20のアラルキル基が挙げられる。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基が挙げられる。

【0008】さらに上記置換基がR-O- (Rは、炭化水素基を表し、好ましくは炭素数1~10のアルキル基を表す。) で表される基を有する置換基としては、例えば、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル

基、2-メトキシエトキシエチル基、p-メトキシフェニル基、p-トキシフェニル基、p-メトキシフェニルメチル基、p-メトキシステリル基が挙げられる。上記R-O-で表される基を置換基として有する置換基は、



【0010】上記式(1)～(8)において、nは1以上、好ましくは1～1,000、さらに好ましくは1～200、特に好ましくは2～100の整数を表す。これらの置換基を有するポリエーテル系高分子化合物の具体

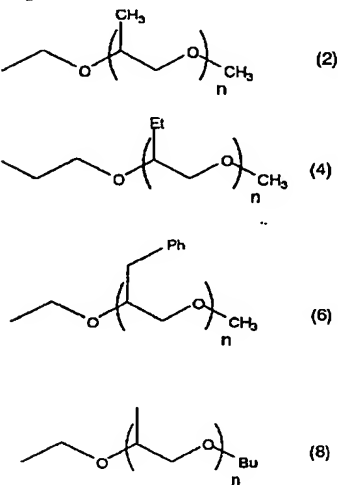


【0012】上記式において、lおよびnは、それぞれ1以上、好ましくは1～1,000、さらに好ましくは1～200、特に好ましくは3～100の整数を表し、mは20～100,000、好ましくは20～50,000、さらに好ましくは50～20,000の整数を表す。なお、本明細書においては、Etはエチル基、Buはブチル基、Phはフェニル基を示す。

更に高分子量化されたものでも良く、例えば、下記式(1)～(8)で示される置換基が挙げられる。

【0009】

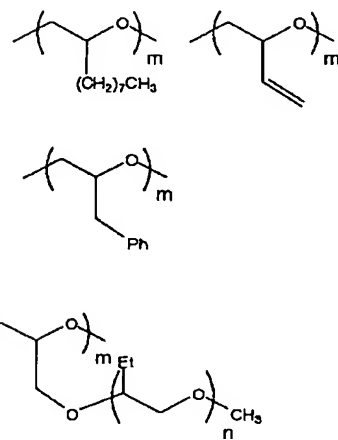
【化1】



例を以下に記載する。

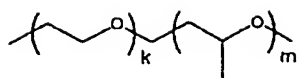
【0011】

【化2】

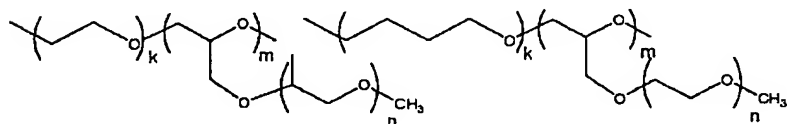
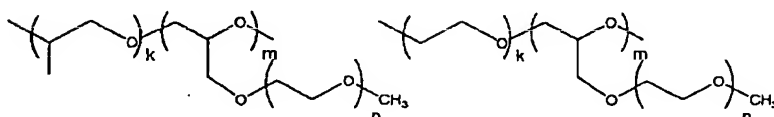
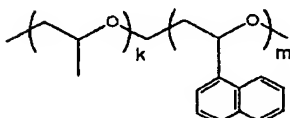
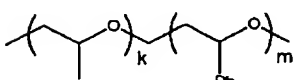
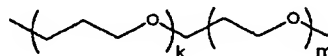
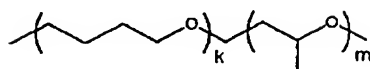
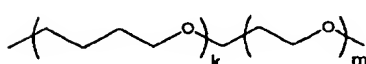
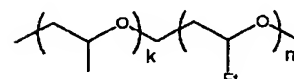
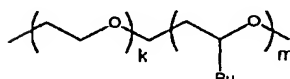
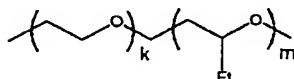
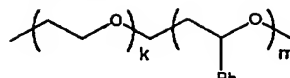


【0013】ポリエーテル系高分子化合物は、上記の繰り返し単位を含む単独重合体に限らず、共重合体を使用しても良い。その場合ランダム共重合体あるいはブロック共重合体のどちらを使用してもよい。共重合体からなるポリエーテル系高分子化合物の例を以下に記載する。共重合体の組成比はとくに限定されず、任意に選択することができる。

【0014】



【化3】



【0015】上記式において、nは1以上、好ましくは1～1,000、さらに好ましくは1～200、特に好ましくは3～100の整数を表し、kおよびmは、それぞれ20～100,000、好ましくは20～50,000、さらに好ましくは50～20,000の整数を表す。

【0016】上記式で表される共重合体の分子末端は、通常、水酸基、アルキル基、又はアリール基である。アルキル基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基などが挙げられる。またアリール基としては、例えば、炭素数6～20のアリール基を挙げることができ、具体的には、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。上記重合体の分子量は特に制限されないが、室温で液状態でないことが必要であり、通常、分子量は、1,000以上、好ましくは5,000以上である。一方、分子量の上限は特に限定されないが、溶解性あるいは熔融性等の性質を示すことが好ましく、通常

1,000万以下、好ましくは500万以下である。なお、ここで示す分子量は、クロマトグラフィー（サイズ排除クロマトグラフィー）による測定で求めた数平均分子量である。以下、本明細書においては、重合体の分子量については特に規定しない限り、前記数平均分子量を示す。

【0017】本発明に用いるポリフッ化ビニリデン系高分子化合物としては、特に限定されないが、フッ化ビニリデンの単独重合体あるいは他の重合性モノマー、好適にはラジカル重合性モノマーとの共重合体である。共重合性モノマーとしては、具体的には、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンなどを例示することができる。これらの共重合性モノマーは、フッ化ビニリデン100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～80重量部の範囲で使用することができる。また、これらの共重合性モノマーを2種類以上添加しても良く、

例えば、フッ化ビニリデン+ヘキサフロロプロピレン+テトラフロロエチレン、フッ化ビニリデン+テトラフロロエチレン+エチレン、フッ化ビニリデン+テトラフロロエチレン+プロピレンなどの組み合わせで使うことができる。ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、下限として、通常5,000以上、好ましくは10,000以上、さらに好ましくは20,000以上であり、上限として、通常10,000,000以下、好ましくは2,000,000以下、さらに好ましくは1,000,000以下の範囲で使うことができる。

【0018】本発明に用いるポリアクリロニトリル系高分子としては、特に限定されないが、アクリロニトリルの単独重合体あるいは他の重合性モノマー、好適にはラジカル重合性モノマーとの共重合体である。共重合性モノマーとしては、具体的には、プロピレン、塩化ビニリデン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンなどを例示することができる。これらの共重合性モノマーは、アクリロニトリル100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは5~80重量部の範囲で使うことができる。また、これらの共重合性モノマーを2種類以上添加しても良い。ポリアクリロニトリル系高分子化合物の数平均分子量は、10,000~10,000,000、好ましくは100,000~2,000,000、さらに好ましくは100,000~1,000,000の範囲で使うことができる。

【0019】本発明に用いるポリアクリレート系高分子としては、特に限定されないが、アクリレート類およびメタクリレート類が挙げられ、アクリレート類のモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどアルキル基を有するもの、その他ベンジルアクリレート、フェニルアクリレートなどが挙げられる。さらに、エチレングリコールユニットを有するものでも良い。具体的には、メトキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、テトラエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールフェニルエーテルアクリレートなどが挙げられる。メタクリレート類では、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレートなどのアルキル基を有するもの、その他ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどが挙げられる。さらに、エチレングリコ

ールユニットを有するものでも良い。具体的には、メトキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、テトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、トリエチレングリコールプロピルエーテルメタクリレート、トリエチレングリコールフェニルエーテルメタクリレートなどが挙げられる。これらのモノマーは単独重合あるいは2種類以上のモノマーを用いて、好適にはラジカル重合により重合体を形成することができる。これらの共重合体組成は、任意に選択することができる。ポリアクリレート系高分子化合物の数平均分子量は、10,000~10,000,000、好ましくは100,000~2,000,000、さらに好ましくは100,000~1,000,000の範囲で使うことができる。

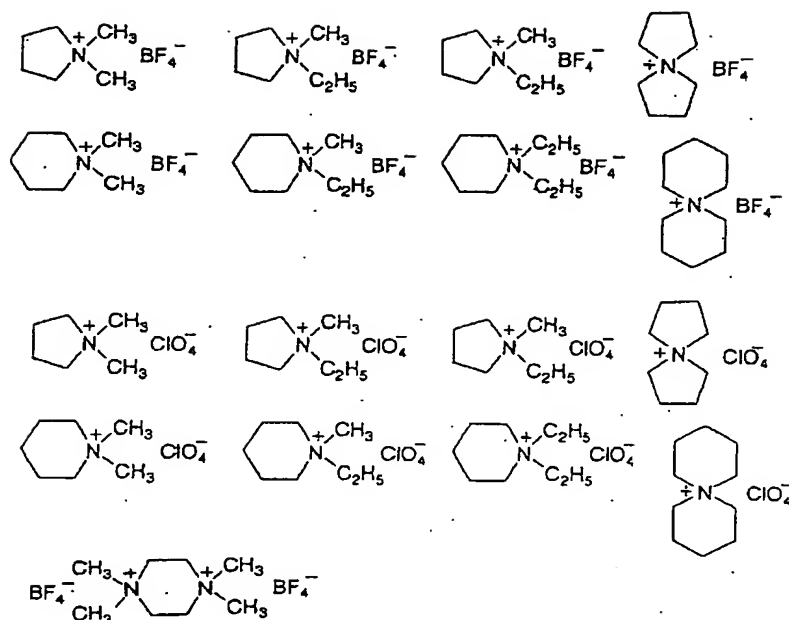
【0020】本発明においては、これらの高分子化合物を2種以上組み合わせて使うことも可能である。

【0021】次に、イオン伝導性物質について説明する。本発明のイオン伝導性物質としては、(b)支持電解質および溶媒、(c)常温熔融塩、および(d)常温熔融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質が用いられる。

【0022】本発明において用いられる支持電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。塩類としては、特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩；4級アンモニウム塩；環状4級アンモニウム塩；4級ホスホニウム塩などが使用でき、特にLi塩が好ましい。塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するLi塩、Na塩、あるいはK塩が挙げられる。またハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、さらには

【0023】

【化4】



等が挙げられる。

【0024】またハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 等が挙げられる。また、これらの混合物も好適に用いることができる。

【0025】酸類も特に限定されず、無機酸、有機酸などが使用でき、具体的には硫酸、塩酸、リン酸類、スルホン酸類、カルボン酸類などが使用できる。アルカリ類も特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがいずれも使用可能である。支持電解質の使用量は任意であるが、一般的には、支持電解質は溶媒中にその上限値としては20M以下、好ましくは10M以下、さらに好ましくは5M以下の値にあり、下限値としては通常0.01M以上、好ましくは0.05M以上、さらに好ましくは0.1M以上存在していることが望ましい。またイオン伝導性シート中に、上限値として20質量%以下、好ましくは10質量%以下、下限値としては、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上含有することが好ましい。

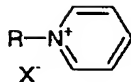
【0026】次に、本発明において用いる溶媒について説明する。本発明において、(b)成分および(d)成分における溶媒としては、一般に電気化学セルや電池に用いられる溶媒であればいずれも使用することができる。具体的には、水、無水酢酸、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、エ

チレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、プロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、及びポリエチレングリコール等が使用可能である。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジオキサラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ポリエチレングリコール等が好ましい。溶媒はその1種を単独で使用しても良いし、また2種以上を混合しても使用しても良い。溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、イオン伝導性シート中に20質量%以上、好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、かつ98質量%以下、好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは90質量%以下の量で含有させることができる。

【0027】本発明に用いられる常温溶融塩について説明する。本発明において、(c)成分および(d)成分における常温溶融塩とは、溶媒成分が含まれないイオン対のみからなる常温において溶融している（即ち液状）のイオン対からなる塩であり、通常、融点が20℃以下であり、20℃を越える温度で液状であるイオン対からなる塩を示す。常温溶融塩はその1種を単独で使うことができ、また2種以上を混合しても使用することもできる。常温溶融塩の例としては、例えば、

【0028】

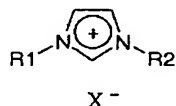
【化5】



【0029】（ここで、Rは炭素数炭2～20、好ましくは2～10のアルキル基を示す。X⁻はハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、および(C₂F₅SO₂)₃C⁻から選ばれる対アニオンを表す。）

【0030】

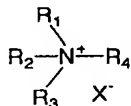
【化6】



【0031】（ここで、R1およびR2は各々炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基またはエチル基）、または炭素数7～20、好ましくは7～13のアラルキル基（好ましくはベンジル基）を示しており、互いに同一でも異なっても良い。また、X⁻は対アニオンを示し、具体的にはハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、F(HF)2.3⁻などを示す。）

【0032】

【化7】



【0033】（ここで、R1、R2、R3、R4は、各々アルキル基（炭素数1以上、好ましくは炭素数1～6）、フェニル基などのアリール基（炭素数6～12）、またはメトキシメチル基などを示し、互いに同一でも異なってもよい。また、X⁻は対アニオンを示し、具体的にはハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、F(HF)2.3⁻などを示す。）

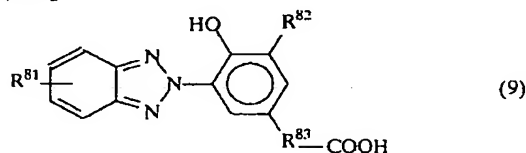
【0034】常温溶融塩の使用量は特に制限はないが、通常、イオン伝導シート中に0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、かつ70質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下の量で含有させることができる。

【0035】本発明のイオン伝導性シートには、更に他の成分を含有させることができる。含有させることがで

きる他の成分としては、紫外線吸収剤を挙げることができる。用いることができる紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物、ベンゾフェノン骨格を有する化合物等の有機紫外線吸収剤が代表的な物として挙げられる。ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば、下記の一般式(9)で表される化合物が好適に挙げられる。

【0036】

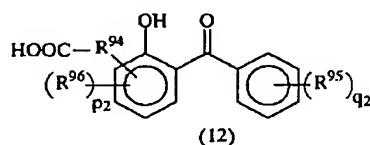
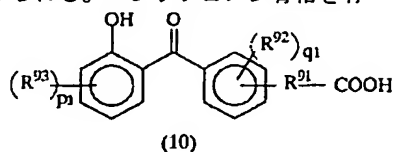
【化8】



【0037】一般式(9)において、R⁸¹は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。R⁸¹の置換位置は、ベンゾトリアゾール骨格の4位または5位であるが、ハロゲン原子およびアルキル基は通常4位に位置する。R⁸²は、水素原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。R⁸³は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等を挙げることができる。またアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。

【0038】一般式(9)で示される化合物の具体例としては、3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(5-メチル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1-メチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロ

ロロベンゾトリアゾール、3-(5-クロロ-2-ヒ-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクチルエステル等が挙げられる。ベンゾフェノン骨格を有



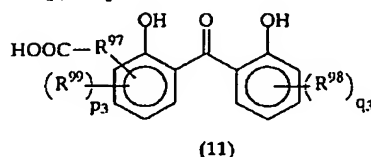
【0040】上記一般式(10)～(12)において、R92、R93、R95、R96、R98、及びR99は、互いに同一もしくは異なる基であって、ヒドロキシル基、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基またはアルコキシ基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、及びシクロヘキシル基を挙げることができる。またアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、及びブトキシ基を挙げることができる。R91、R94、及びR97は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、及びプロピレン基を挙げることができる。アルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、及びプロピリデン基が挙げられる。p1、p2、p3、q1、q2、及びq3は、それぞれ別個に0乃至3の整数を表す。

【0041】上記一般式(10)～(12)で表されるベンゾフェノン骨格を有する化合物の好ましい例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、4-(2-ヒドロキシベンゾイル)-3-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。もちろん、これらを二種以上組み合わせて使用することができる。紫外線吸収剤の使用は任意であり、また使用する場合の使用量も特に制限されるものではないが、使用する場合はいオン伝導性シート中に0.1質量%以上、好ましくは1質量%

する化合物としては、例えば、下記的一般式(10)～(12)で示される化合物が好適に挙げられる。

【0039】

【化9】



以上であり、20質量%以下、好ましくは10質量%以下の範囲の量で含有させることが望ましい。

【0042】次に本発明のイオン伝導性シートを製造する方法について説明する。本発明のイオン伝導性シートは、前記のイオン伝導性物質、および所望により任意成分を高分子マトリックス成分中に配合することにより得られる混合物を、公知の方法によりシートに形成することにより容易に得ることが出来る。この場合の方法としては特に限定されず、押出し成型、キャスト法によるフィルム状態で得る方法などを挙げることができる。押出し成型については常法により行うことができ、高分子マトリックスと電解液を混合し、過熱溶融した後、フィルム成型することが行われる。キャスト法については、高分子マトリックスと電解液を混合し、さらに適当な希釈剤にて粘度調整を行い、キャスト法に用いられる通常のコータにて塗布し、乾燥することで成膜することができる。コータとしては、ドクタコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、リバースロールコータ、グラビアコータ、スプレイコータ、カーテンコータを用いることができ、粘度および膜厚により使い分けすることができる。

【0043】イオン伝導性シートは、イオン伝導度が、通常室温で $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上を示す。イオン伝導度は、複素インピーダンス法などの一般的な手法で求めることができる。イオン伝導性シートの厚さは、用途により適宜選択され、後述するエンボス加工できる範囲で有れば、特に限定されないが、下限としては、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、上限としては 3 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下である。

【0044】本発明のイオン伝導性シートは、その少なくとも一方の面、または両面にエンボス加工が施されていることを特徴とする。本発明におけるエンボス加工とは、シート表面の凹凸加工を表し、フィルム表面全体

に、ランダムであるが、均一に処理する方法である。イオン伝導性シートへのエンボス形状は特に限定されないが、シート表面のエンボス処理による凹凸の振幅は $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらには、 $50\mu\text{m}$ 以下であり、もっとも好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。イオン伝導性シートのエンボス加工方法は特に限定されなく、種々の方法を用いることができる。具体的には、処理は任意の表面形状を有するエンボスロールによる加熱転写による方法などがある。また、エンボスのシート面上での形状は、特に限定されないが、梨地、木目、サンドブラスト処理をしたすりガラスに類似した表面形状などが挙げられるが、特に梨地やサンドブラスト表面形状が好ましい。エンボス加工はシートの片面でも両面でもよい。なお、エンボス形状はDEKTA CK3030にて押付け圧を 3mg として触針を掃引し、測定を行った。触針圧による形状の変形が懸念される場合は、光学的な手法を用いた非接触な条件での測定をおこなってエンボス形状を評価することもできる。

【0045】また、本発明のイオン伝導性シートは自立性を有するものである。本発明の自立性を有するイオン伝導性シートは、 25°C におけるその引張弾性率が $5 \times 10^4\text{N}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $1 \times 10^5\text{N}/\text{m}^2$ 以上、最も好ましくは $5 \times 10^5\text{N}/\text{m}^2$ 以上である特性を有する。なお、この際の引張弾性率の測定は、通常用いられる引張り試験機で、 $2\text{cm} \times 5\text{cm}$ の短冊状サンプルによって行った。

【0046】

【発明の効果】全固体型の各種二次電池、湿式太陽電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサ、エレクトロクロミック素子などの電気化学素子の電解質と使用でき、特にイオン伝導性シートと電極との密着性が改善されているとともに、高いイオン伝導性、機械強度、経時安定性を有することから、より高性能な電気化学素子を簡便に製造することが可能で、例えば、薄膜型二次電池、高エネルギー電池などの電解質として好適に用いることができる。また、本発明のイオン伝導性シートは電気化学素子に使用した場合でも、液漏れなどのトラブルの発生が無いなどの特徴を有するものである。

【0047】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらになんら制限されるものではない。

【0048】【実施例1】ポリエチレンオキシド（数平均分子量 100 万） 4g 及びプロピレンカーボネート 2g を混合し、これに 1mol/L のリチウム塩を 200mg 添加し、アセトニトリルにて希釈し、加熱し均一溶液を得た。このフィルムをテフロン（登録商標）基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100\mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両

面に平均凹凸 $5\mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはテフロンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $1.5 \times 10^6\text{N}/\text{m}^2$ であり、自立性があることが確認された。電極との密着性を評価するため、一對の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良好な密着性が確認された。このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ の良好な数値を得た。

【0049】【実施例2】エチレンオキシドとポリエチレンオキシドを分岐鎖に有するプロピレンオキシドとの共重合体（ダイソー（株）製、製品名P（EO/EM）、数平均分子量 200 万） 4g 及びプロピレンカーボネート 1g を混合し、これに 1mol/L のリチウム塩を 200mg 添加し、アセトニトリルにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをテフロン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100\mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸 $5\mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはテフロンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $1 \times 10^6\text{N}/\text{m}^2$ であり、自立性があることが確認された。電極との密着性を評価するため、一對の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良好な密着性が確認された。このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $5 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ の良好な数値を得た。

【0050】【実施例3】ポリフッ化ビニリデン 2g と 1mol/L のLiClO₄のプロピレンカーボネート溶液を 5g 添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをテフロン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100\mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸 $5\mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはテフロンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $5 \times 10^6\text{N}/\text{m}^2$ であり、自立性があることが確認された。電極との密着性を評価するため、一對の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良好な密着性が確認された。このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ の良好な数値を得た。

【0051】【実施例4】ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロプロピレン）2gに1mol/LのLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液を5g添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをテフロン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、100μm厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸5μmのエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはテフロンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。電極との密着性を評価するため、一對の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良

好な密着性が確認された。このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

【0052】【比較例1】ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロプロピレン）2gに1mol/LのLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液を5g添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをテフロン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、100μm厚の均一なイオン伝導性シートを得た。また、このイオン伝導性シートはテフロンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張機械強度は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。このシートを2枚のITO基板に挟み、圧着したが、2枚のITO間に気泡などの欠陥がないフィルムを得ることはできなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 久保 貴哉
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三
菱株式会社中央技術研究所内
(72)発明者 錦谷 禎範
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三
菱株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA04
5G301 CA01 CA30 CD01 CE01 DA22
DA42 DA47 DD08 DE01
5H029 AJ00 AM02 AM06 AM07 AM09
AM16 CJ03 DJ14 EJ12